Über das Aufziehen einiger Woll- und Baumwollfarbstoffe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Albert Fischli

von Diessenhofen (Thurgau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Über das Aufziehen einiger Woll- und Baumwollfarbstoffe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Albert Fischli

von Diessenhofen (Thurgau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Herrn *Albert Fischli* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 23. Mai 1924 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Mai 1924 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 23. Mai 1924.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VII, Fasciculus Tertius und Fasciculus Sextus, Jahrgang 1924.

DEM ANDENKEN MEINES LIEBEN VATERS
MEINER LIEBEN MUTTER
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0101

I. Über das Aufziehen[1]) von sauren Wollfarbstoffen des Orange II-Typus.

Wenn über das Wesen der Färbeprozesse auch heute noch verschiedenartige Meinungen einander entgegenstehen, so liegt dies in erster Linie daran, dass diese Vorgänge nicht einheitlich zu erklären sind, indem eine ganze Reihe von Faktoren mitwirkt, deren Einflüsse schwer auseinanderzuhalten sind, da sie sich auch im Einzelfall gegenseitig überlagern können. Ferner sind unsere Kenntnisse über die Textilfasern noch recht lückenhaft, und doch spielt gerade das Fasermaterial eine grundlegende Rolle. So verhält sich der auf Textilfasern fixierte Farbstoff oft anders als der feste oder gelöste; weiterhin kann nicht nur die Waschechtheit, sondern auch die Lichtechtheit eines bestimmten Farbstoffes auf verschiedenen Fasern eine recht abweichende sein, was auf verschiedenartige Bindungsverhältnisse schliessen lässt.

Wir können die Färbevorgänge in einfache und zusammengesetzte einteilen. Während die zusammengesetzten Färbevorgänge (mit Beizen-, Schwefel-, Küpen- und „auf der Faser erzeugten" Farbstoffen) aus mehreren getrennt zu untersuchenden Operationen bestehen, erscheinen die einfachen Färbevorgänge eben wegen ihrer (scheinbaren) Einfachheit besonders instruktiv. Von dieser letzteren Art existieren allerdings nur drei Fälle: saure Farbstoffe auf Wolle, basische Farbstoffe auf Wolle und substantive Farbstoffe auf Baumwolle (und eventuell Wolle).

Zahlreiche Arbeiten verschiedener Forscher haben zur Aufklärung der Färbevorgänge beigetragen; ihre Anschauungen über die Art der Bindung des Farbstoffes an die Textilfaser lassen sich in folgenden Begriffen zusammenfassen: chemische Bindung, kolloide Adsorption (Oberflächenspannung), feste Lösung, Ausgleich elektrischer Ladungen, Löslichkeit resp. Löslichkeitserschwerung während des Färbens. Auch liesse sich die „mechanische Koagulation"[2]) noch heranziehen, welche darin besteht, dass eine kolloide Lösung durch Einführen eines rauhen Körpers zur Koagulation gebracht wird. Die genannten Begriffe bilden keine Gegensätze, sondern gehen zum Teil in einander über.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen einzelnen dieser Faktoren, welcher von sehr allgemeiner Bedeutung ist, näher zu untersuchen, nämlich den *Einfluss der Leicht- oder Schwer-löslichkeit.* Bei einer Durchsicht der Literatur kann man nämlich zu der Meinung kommen, es liessen sich die meisten Erscheinungen in der Färberei aus einer Beeinflussung der Löslichkeit allein schon erklären, wirken doch die meisten beim Färben zugesetzten Hilfsstoffe in dem Sinn, dass sie die Löslichkeit der Farbstoffe verringern und letztere dadurch auf die Faser treiben.

Zwei Einflüsse, welche diesem Prinzip der Löslichkeitserschwerung widersprechen, lassen sich leicht erklären: 1. Die Anwendung der Kochtemperatur, vor allem bei Wollfärbungen, wirkt zwar lösend[3]), bewirkt aber zugleich eine starke Quellung der Wollfaser, welche die Farbstoff-

[1]) Der Begriff „Aufziehen" ist hier im Sinne des Färbers gemeint, also gleichbedeutend mit Anfärben.

[2]) Vergl. z. B. *G. Wiegner*, Koll. Z. **30**, 145 (1922).

[3]) In manchen Fällen lässt man daher die Wolle in der Farbflotte erkalten.

aufnahme begünstigt. 2. Gewisse egalisierend wirkende Zusätze wie Tetracarnit *Sandoz*, Natriumsulfat bei Wollfärbungen, eine Spur Soda bei Baumwollfärbungen sollen eben mit Absicht als „Hemmungen" wirken und das Aufziehen verlangsamen.

Abgesehen von diesen beiden Faktoren spielt also die Löslichkeitserschwerung eine grundlegende Rolle. Es erschien daher nicht überflüssig, nachzuprüfen, ob sich ausser ihr die Wirkung einer eigentlichen Affinität, sei sie chemischer oder adsorptiver Natur, nachweisen liesse. Dazu wäre es erwünscht, den Einfluss der Löslichkeit einmal auszuschalten oder Stoffe von gleicher Löslichkeit zu untersuchen; doch lässt sich diese Eigenschaft auf dem üblichen Wege nicht sicher bestimmen, da fast alle Farbstoffe, auch die „krystalloiden", Teilchen verschiedener Dispersität in Lösung senden. Man wird es relativ selten mit völlig einheitlichen „echten" Lösungen zu tun haben.

Es diente daher folgende Überlegung als Wegweiser: Schwerlösliche Farbstoffe egalisieren meist schlecht, wie aus der Färbereipraxis bekannt ist; das schlechte Egalisieren hängt wieder mit dem raschen Aufziehen zusammen. Wenn also schwerlösliche Farbstoffe rasch aufziehen, war es möglich, dass sich der Einfluss der Löslichkeit vorwiegend zu Beginn der Färbeversuche zeigte, während die Wirkung einer besonderen „Affinität" mehr im weiteren Verlaufe hervorträte. In der Annahme, dass sich Löslichkeit und Affinität in ihren Einflüssen zwar teilweise überlagern, aber doch zeitlich einigermassen trennen liessen, wurde daher die Geschwindigkeit des Aufziehens für eine Reihe von Farbstoffen experimentell bestimmt.

In der vorliegenden Mitteilung werden einige Säurefarbstoffe des Orange II-Typus, Sulfosäuren des Anilin-azo-β-naphtols, in ihrem Verhalten zur Wolle beschrieben und die Frage untersucht, *wie die Aufziehgeschwindigkeit und der Aufziehungsgrad*, d. h. die Vollständigkeit des Aufziehens *von der Zahl und Stellung der Sulfogruppen abhängig sind.*

Bekanntlich versetzt man die Natriumsalze der Farbsäuren beim praktischen Färben nicht mit der berechneten Menge, sondern mit einem grossen Überschuss Schwefelsäure, da die Farbsäuren erst dann kräftig auf Wolle aufziehen. Die „elektrische" Färbetheorie[1]) nimmt hierbei an, dass die Wolle durch die Wasserstoffionen der Schwefelsäure positiv aufgeladen wird und daher die negativ geladene Farbsäure aufnimmt. Ohne die Wirkung elektrischer Ladungen, auf die ja schliesslich alle Affinitäts- und Adsorptionsfragen hinauslaufen, bezweifeln zu wollen, bevorzugen wir zurzeit die Auffassung[2]), dass die überschüssige

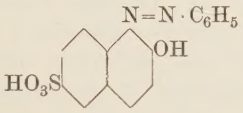
[1]) Vergl. *Harrison* und *Gee*, Journ. Soc. Dyers and Col. **27**, 279 (1911); daselbst die frühere Literatur. *Bancroft*, J. Phys. Chem. **18**, 10 (1914); *C. Gillet*, Revue gén. mat. col. **27**, 115, 136, 177 (1922); **28**, 9, 26, 43, 53, 85 (1923).

[2]) *Seyewetz* und *Sisley*, Traité des matières colorantes, p. 11; *Sisley*, Revue gén. mat. col. **1902**, 92; *Justin-Muller*, Koll. Z. **4**, 64 (1909); vergl. dagegen *Pelet-Jolivet*, Die Theorie des Färbeprozesses, S. 137 (Dresden 1910).

Schwefelsäure die Löslichkeit der Farbsäure vermindert und somit das Aufziehen begünstigt. — Von dem in der Praxis üblichen Glaubersalzzusatz haben wir abgesehen, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben. Wir untersuchten folgende neun Farbstoffe:

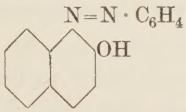
Monosulfosäuren

Anilin → Schäffersäure (2-Naphtol-6-sulfosäure)



I

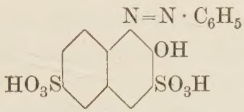
Sulfanilsäure → β-Naphtol



II

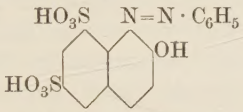
Disulfosäuren

Anilin → R-Säure (2-Naphtol-3,6-disulfosäure)



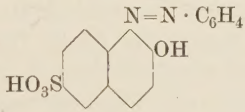
III

Anilin → G-Säure (2-Naphtol-6,8-disulfosäure)



IV

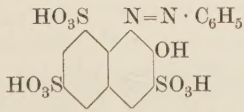
Sulfanilsäure → Schäffersäure (2-Naphtol-6-sulfosäure)



V

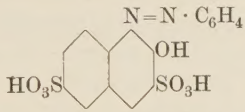
Trisulfosäuren

Anilin → 2-Napthol-3,6,8-trisulfosäure



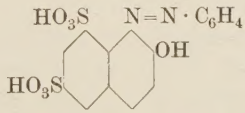
VI

Sulfanilsäure → R-Säure



VII

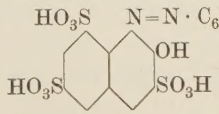
Sulfanilsäure → G-Säure



VIII

Tetrasulfosäure

Sulfanilsäure → 2-Naphtol-3,6,8 trisulfosäure



IX

Wir haben die Farbstoffe aus möglichst reinen Ausgangsmaterialien in Form ihrer Natriumsalze dargestellt; sie wurden lufttrocken analysiert und enthielten ausser Krystallwasser etwas Kochsalz, das wegen seiner geringen Menge für die Versuche ohne Belang sein dürfte. Es wurden jeweils äquimolekulare Mengen, umgerechnet auf 100-prozentigen Farbstoff, verwendet.

Die Art des Aufziehens kann von zahlreichen variabeln Faktoren abhängen, vom Flottenverhältnis (Verhältnis der Flüssigkeitsmenge zum Fasergewicht), von der Prozentigkeit[1]) (Farbstoff : Faser), der Temperatur, der Anwesenheit von Säuren, Alkalien, Salzen und anderen Zusätzen, der Art des Fasermaterials und des Rührens. Alle diese Variabeln wurden konstant gemacht bis auf die eine, welche gerade untersucht werden sollte. Während der praktische Färber die Temperatur allmählich steigert, wurde hier bei konstanter Temperatur und zwar bei 100° gearbeitet.

Die experimentelle Bestimmung der Aufziehgeschwindigkeit erfolgte derart, dass mit 0,25 Millimol 100-proz. Farbstoff und 2,50 gr Wollgarn in 100 cm³ Wasser plus Säure Färbeversuche im Porzellanbecher in einem elektrisch auf konstante Temperatur geheizten Glycerinbad angesetzt wurden, wobei die Stränge natürlich völlig unter der Flotte gehalten wurden. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde die aufgezogene Farbstoffmenge bestimmt, indem die in der Lösung zurückbleibende Farbstoffmenge durch Titration mit Titantrichlorid ermittelt und von der Gesamtmenge des Farbstoffs abgezogen wurde. Die Verdunstung wurde durch Rückflusskühlung verhindert. Da je nach Art des Versuches verschiedene Schwefelsäuremengen zugesetzt werden mussten, wurde die Säure für jeden Fall massanalytisch so eingestellt, dass die erforderliche Menge in 5 cm³ enthalten war. Sie wurde mit einer Pipette kurz vor Versuchsbeginn zu 95 cm³ Farbstofflösung zugegeben, deren Konzentration entsprechend so gewählt war, dass erst nach dieser Verdünnung auf 100 cm³ das richtige Verhältnis eintrat. Der Zeitpunkt des Einbringens der Wolle wurde als Versuchsbeginn (t = 0) gerechnet. Die zur Probeentnahme dienenden Pipetten waren selbstverständlich auf die betreffende Temperatur geeicht. Über die Art des Rührens und weitere Einzelheiten finden sich Angaben in der vollständigen Dissertation[2]).

Anfangs hofften wir, mit einem Färbeversuch eine Geschwindigkeitskurve aufnehmen zu können, indem wir zu bestimmten Zeiten kleine Proben der Flotte entnahmen, rasch kolorimetrisch bestimmten und wieder zurückgaben; doch war diese Methode zu ungenau. Nachdem eine Reihe weiterer Möglichkeiten (vgl. die vollst. Diss.) geprüft und verworfen war, blieb schliesslich nichts anderes übrig, als jeden Versuch in etwa acht Parallelversuche zu zerlegen, die sich nur durch den Zeitpunkt der Unterbrechung resp. Probeentnahme unterschieden, indem jeder Versuch zur Bestimmung eines Kurvenpunktes diente. Dadurch wurde die Arbeit zwar wesentlich vermehrt, aber der Vorteil erzielt,

[1]) Aus Flottenverhältnis und Prozentigkeit ergibt sich der dem Chemiker geläufige Begriff der Konzentration (Farbstoff: Flotte), und zwar der Anfangskonzentration, während die Kolloidchemiker mehr mit der „Gleichgewichtskonzentration“ (Endkonzentration) rechnen. Wir schliessen uns mehr an die Definitionen des technischen Färbers an. [2]) Über Einsichtsmöglichkeit siehe Rückseite des Titelblattes.

dass sich die Werte gegenseitig kontrollierten und jeder Punkt für sich beliebig rekonstruiert werden konnte. Ausserdem konnten dadurch grössere Mengen Flotte nach der titrimetrischen Methode analysiert werden, was der Genauigkeit zu statten kam.

Die Ergebnisse sind folgende:

5% Schwefelsäure-Überschuss: Verwendet man einen grossen Überschuss Schwefelsäure, nämlich 5% bezogen auf das Wollgewicht, wie dies in Praxis als Maximum gilt, so ziehen sämtliche genannten Farbstoffe bei *100°* so rasch auf, dass die Geschwindigkeit kaum zu messen ist.

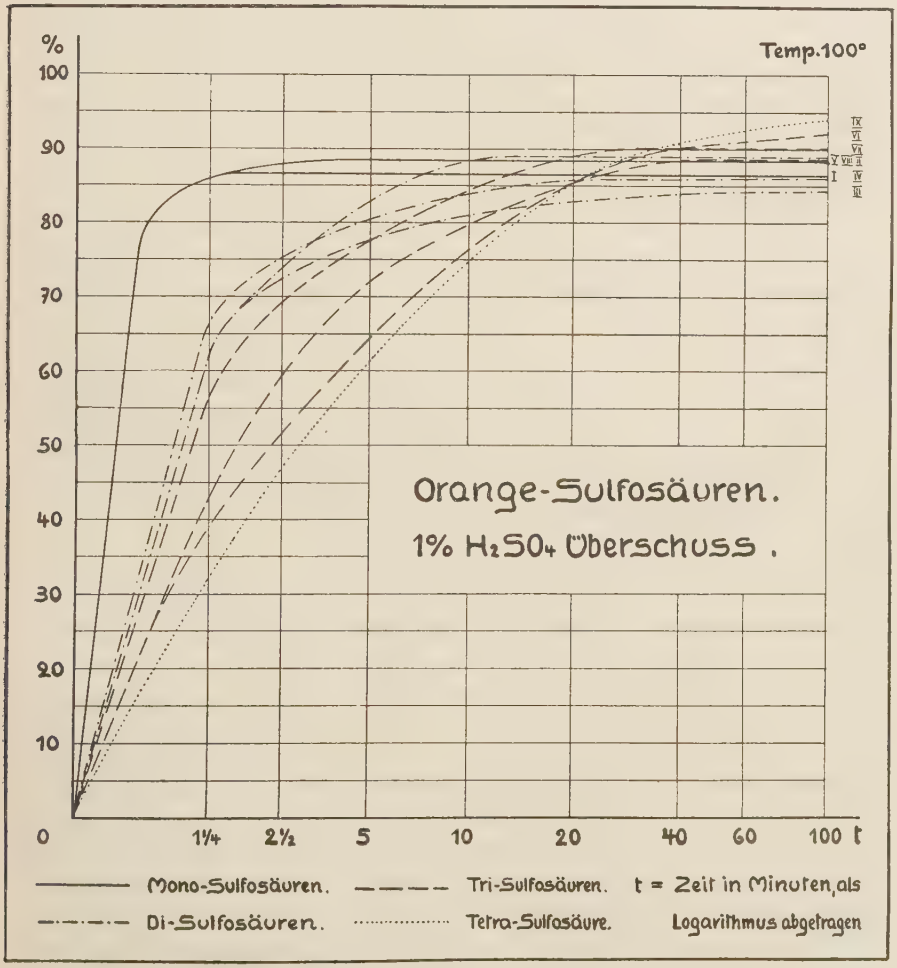


Fig. 1.

1% Schwefelsäure-Überschuss: Es wurde daher eine Versuchsreihe mit 1% überschüssiger Schwefelsäure angestellt, d. h. die

zugesetzten 5 cm^3 Säure hatten eine derartige Konzentration, dass sie zunächst einmal genügten, um die Farbsäure in Freiheit zu setzen, und ausserdem einen Überschuss von 1% des Wollgewichtes = 0,025 gr Schwefelsäure enthielten. Die Ergebnisse wurden in einer Kurve dargestellt, indem auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse die zu den betreffenden Zeiten aufgezogenen Mengen Farbstoff in Prozenten des gesamten vorhandenen Farbstoffs angegeben wurden. Deutlicher tritt das Ergebnis hervor, wenn man als Abszisse nicht die Zeit t selber, sondern ihren Logarithmus bezw. den log (t + 1) abträgt, wie dies in Figur 1 geschehen ist.

Die Aufziehgeschwindigkeit gibt sich in der Steilheit der Kurven wieder. Wenn wir zunächst den ersten Teil aller Kurven betrachten, z. B. beim $2^1/_2$ Minuten-Punkt, so finden wir den raschesten Anstieg bei den beiden Monosulfosäuren I und II. Das System ist nach $2^1/_2$ Minuten bereits praktisch im Gleichgewicht, indem 86,1 bezw. 87,6% des vorhandenen Farbstoffs aufgezogen sind. *Die Monosulfosäuren ziehen also am raschesten auf.*

Bedeutend flacher verlaufen die Kurven der drei Disulfosäuren III, IV und V, indem sie erst nach etwa 20 bis 30 Minuten in die Horizontale übergehen, was dem eingetretenen Gleichgewicht entspricht; sie ziehen also langsamer auf als die Monosulfosäuren. Noch langsamer ziehen die Trisulfosäuren VI, VII, VIII und *am langsamsten die Tetrasulfosäure IX auf.* Wir können nun auch sagen: „Die leichtest lösliche Säure zieht am langsamsten auf die Faser", wenn wir die dem Organiker geläufige Vorstellung zugrunde legen, dass mit der Zahl der Sulfogruppen auch die Löslichkeit wächst. Letzteres darf man wohl bei der vorliegenden unter sich vergleichbaren Serie als richtig annehmen; immerhin soll dieser Punkt noch genauer geprüft werden.

Anders werden die Verhältnisse, wenn man das Ende der Kurven betrachtet, welches die grössere oder geringere Vollständigkeit des Aufziehens wiedergibt, die wir als Aufziehungsgrad bezeichnen wollen. Hier erreicht die Tetrasulfosäure IX, obwohl sie am langsamsten aufzog, den höchsten Wert mit 94%. Die drei Trisulfosäuren VI, VII, VIII, welche nach ihrer Aufziehgeschwindigkeit über der Tetrasulfosäure lagen, schliessen sich hinsichtlich des Aufziehungsgrades unten, mit 92,6, 90,3, 88,6% an. Noch tiefer liegen die Endwerte für die Disulfosäuren III, IV, V, wobei allerdings V mit VIII ungefähr zusammenfällt. Die Endwerte der Monosulfosäuren I und II liegen nun aber nicht, wie wir erwarteten, am tiefsten, sondern fallen in den Bereich der Disulfosäuren hinein; auf diese Abweichung wird weiter unten eingegangen werden.

Betrachten wir vorläufig das Ergebnis bei Tetra-, Tri- und Disulfosäuren, so beobachten wir eine gegenseitige Kreuzung der Kurven, indem z. B. die Tetrasulfosäure trotz ihrer Leichtlöslichkeit am vollständigsten aufzieht. Demnach kann das Aufziehen nicht oder nicht

nur durch Schwerlöslichkeit resp. Löslichkeitserschwerung bedingt sein, wie bisweilen angenommen wird, sondern es muss noch ein anderer Faktor mitwirken, den wir als die Affinität des Farbstoffes oder der Sulfogruppe zur Wollfaser bezeichnen.

Bevor auf die Art dieser Affinität eingegangen wird, muss noch das etwas abweichende Verhalten der Monosulfosäuren diskutiert werden. Wir glauben es so erklären zu können, dass eben auch am Schlusse der Kurven kein reiner Einfluss der Affinität, sondern ein gemischter Einfluss von Affinität und Löslichkeit resp. Schwerlöslichkeit vorliegt. Da die Monosulfosäuren durch ihre relative Schwerlöslichkeit stark aus der Reihe herausfallen, so macht sich diese Eigenschaft auch am Ende der Kurven noch geltend und überdeckt den Einfluss der Affinität.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so muss die Unregelmässigkeit verschwinden, wenn man die Löslichkeit vergrössert, was dann naturgemäss bei allen Säuren in gleicher Weise zu geschehen hat, damit die Verhältnisse vergleichbar bleiben. Die Verbesserung der Löslichkeit erfolgt am einfachsten, wenn man auf den Schwefelsäureüberschuss ganz verzichtet.

Versuche ohne Schwefelsäure-Überschuss: Es wurde daher in einer folgenden Versuchsreihe nur das genaue Schwefelsäureäquivalent zugesetzt, welches aus den Natriumsalzen die Farbsäure in Freiheit setzt. Dabei ergaben sich die Kurven der Figur 2, in welcher sich die Monosulfosäuren hinsichtlich ihres Aufziehungsgrades nunmehr sinngemäss unten an die Disulfosäuren anschliessen. Auch aus diesen Kurven geht die *Affinität der Sulfogruppe zur Wolle* hervor.

Es wurden noch weitere Kurven aufgenommen, welche vor allem die Frage, was beim Färben unter „vergleichbaren Bedingungen" zu verstehen sei, unter verschiedenen Gesichtspunkten variierten. Da sie das oben mitgeteilte Resultat nochmals bestätigten, sei von ihrer Wiedergabe der Kürze halber abgesehen[1]).

Übrigens geht die spezifische Affinität der Sulfogruppe zur Wolle auch aus vergleichenden Prüfungen der Wasserechtheit hervor. Als technisches Beispiel lässt sich das Naphtolgelb S (Dinitronaphtol-7-sulfosäure) anführen; es ist zwar viel leichter löslich als das ähnlich gebaute Martiusgelb (Dinitronaphtol), doch ist Naphtolgelb S viel echter gegen heisses Wasser als dieses. Die leichter lösliche Form haftet also fester an der Faser, was nur durch Affinität der Sulfogruppe zur Wolle erklärt werden kann.

Bei der Seide liegen die Verhältnisse umgekehrt, indem *H. Salvaterra*[2]) zeigte, dass mit steigender Zahl der Sulfogruppen die Affinität abnimmt. Dies entspricht der bekannten Erfahrung, dass bei der Seide mehr die „sauren" Eigenschaften (Affinität zu basischen Farbstoffen), bei der Wolle mehr die „basischen" Eigenschaften (Affinität zu sauren Farbstoffen) ausgeprägt sind.

[1]) Siehe die vollst. Dissertation. [2]) M. **34**, 279 (1913).

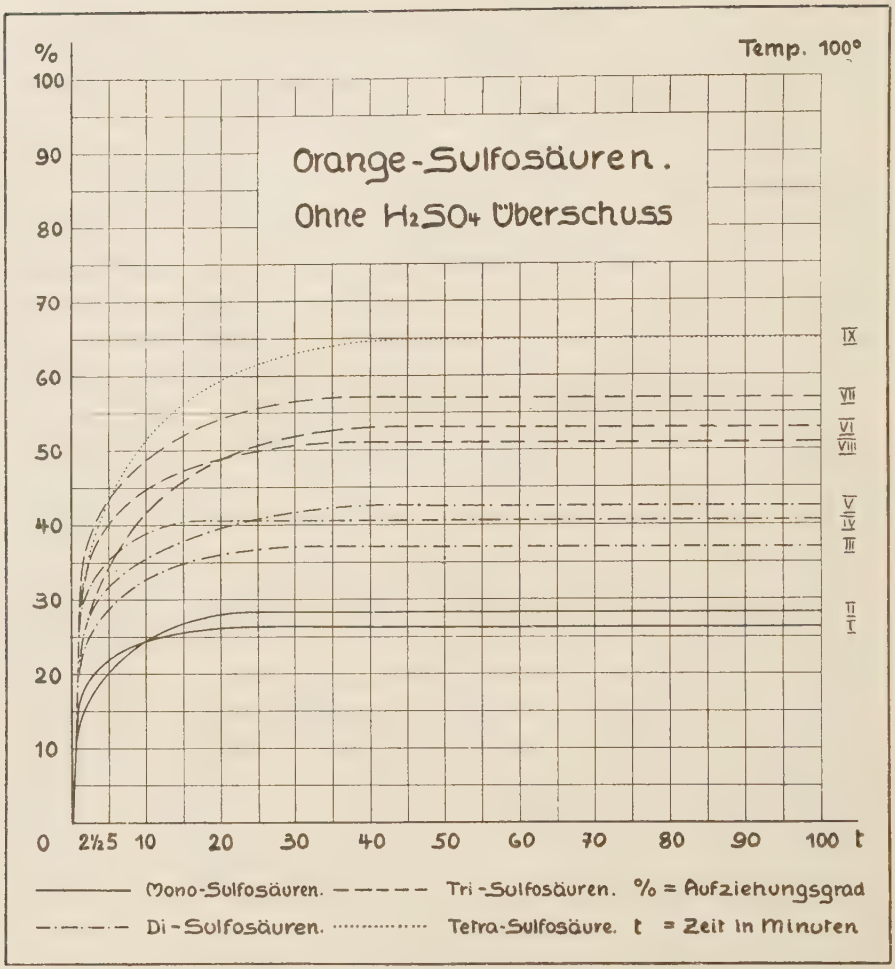


Fig. 2.

Die weitere Frage, ob diese Affinität chemischer oder adsorptiver Natur sei, ist bekanntlich lange ein Gegenstand der Polemik zwischen den Anhängern der chemischen und der physikalischen Anschauung gewesen. Nach neueren Ansichten[1]), wonach die Adsorption auf die Wirkung der aus dem Atomgitter herausragenden Valenzkräfte zurückzuführen ist, scheint aber zwischen beiden kein prinzipieller Unterschied mehr vorzuliegen. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch eine neuere Arbeit von *H. Rheinboldt* und *E. Wedekind*[2]), welche auch bei Anfärbung anorganischer Substrate durch organische Farb-

[1]) *F. Haber*, Z. El. Ch. **20**, 521 (1914); *Fajans* und *Beckerath*, Z. ph. Ch. **97**, 480 (1921).

[2]) Über die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate, Kolloidchem. Beih. **17**, 115 (1923).

stoffe die Mitwirkung chemischer Valenzkräfte („elektroaffine Adsorption") nachweisen; im Gegensatz zu früheren Autoren definieren sie hierbei mit Recht nur solche Fälle als eigentliche Färbungen, bei welchen der aufgenommene Farbstoff durch Wasser nicht wieder abgezogen wird.

Was das raschere Aufziehen der niedriger sulfierten Produkte betrifft, so stimmen unsere Ergebnisse mit einigen früheren Beobachtungen von *C. Gillet*[1]) sowie *M. Bader*[2]) überein, von denen wir erst nach Abschluss unserer Versuche Kenntnis erhielten. Was das unvollständigere Aufziehen der niederen Sulfierungsstufen betrifft, so könnte man auch daran denken, dass infolge der grösseren Geschwindigkeit eine mehr oberflächliche Anfärbung der Faser (Appositionsfärbung oder „Krustenbildung") eintritt, welche das Eindringen weiteren Farbstoffs durch Filterwirkung erschwert. Nach den in Figur 2 dargestellten Kurven halten wir diese an sich durchaus mögliche Auffassung nicht für das Entscheidende, hoffen aber auf die Frage nochmals zurückkommen zu können.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche über den Einfluss der Sulfogruppen auf das Aufziehen sei noch auf eine soeben erschienene Arbeit von *W. Meuly*[3]) hingewiesen, in welcher der Einfluss der Sulfogruppen auf die Farbnuance und die Echtheitseigenschaften behandelt wird.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* und der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* in Basel sprechen wir für die Überlassung der Ausgangsmaterialien unsern besten Dank aus.

Experimenteller Teil.

a) *Die Farbstoffe.*

Die Farbstoffe wurden unter Anwendung eines kleinen Überschusses der Azokomponente dargestellt und mit festem oder gelöstem Kochsalz gefällt, teilweise auch aus Kochsalz-haltigem Wasser umkrystallisiert; sie waren orangerot bis rot und gut krystallisiert. Bei der Bestimmung des Reinheitsgrades wurde das Ergebnis der Titration mit Titantrichlorid zugrunde gelegt; der Wassergehalt wurde durch Erhitzen, der Kochsalzgehalt durch Fällen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung bestimmt.

Auch wo die Umschlagsfarbe als gelblich angegeben ist, war der Endpunkt der Titration leicht zu erkennen, da der Umschlag vom Orange der verdünnten Farbstofflösung zum grünstichigen Gelblich ebensoleicht zu erkennen war wie der Umschlag einer Methylorangelösung. Die mehrfach wiederholten Titrationen stimmten auf ca. 0,5% des absoluten

[1]) Revue gén. mat. col. **3**. 157 (1899); **4**, 307 (1900).

[2]) *Marcel Bader*, Thèse, „Contribution à l'étude du phénomène de la teinture" (Atar, Genf, 1917).

[3]) Helv. **6**, 931 (1923); Diss. *W. Meuly* (bei Prof. *Fierz*) „Über den Einfluss der Sulfogruppe in Azofarbstoffen usw." E. T. H. Zürich 1923.

Wertes überein. Nähere Angaben über die Ausführung der Titration finden sich in der folgenden Mitteilung.

Sulfosäure	No.	Formel	% Gehalt an reinem Farbstoff	% NaCl	% H_2O	¼ Millimol 100-proz. Farbstoff entsprechen	Titration und Umschlagsfarbe
Mono-	I	Anilin → Schäffersäure	90,3	3,88	3,76	0,0969 gr	langsam, schwach fluorescierend
	II	Sulfanilsäure → β-Naphtol	82,0	0,91	16,9	0,1067 gr	langsam, rosa-farblos
Di-	III	Anilin → R-Säure	75,1	3,98	17,3	0,1505 gr	sehr langsam, gelblich-farblos
	IV	Anilin → G-Säure	78,8	0,15	18,0	0,1434 gr	sehr gut, gelblich
	V	Sulfanil- → Schäffersäure	81,2	0,04	17,3	0,1392 gr	langsam, farblos
Tri-	VI	Anilin → Naphtoltris.	76,5	12,65	10,5	0,1810 gr	gut, farblos
	VII	Sulfanil- → R-Säure	73,5	2,44	21,2	0,1883 gr	sehr langsam, gelblich
	VIII	Sulfanil- → G-Säure	65,5	14,75	17,7	0,2114 gr	sehr gut grünlichgelb
Tetra-	IX	Sulfanil- → Naphtoltris.	78,3	7,64	12,7	0,2094 gr	gut, gelb

b) *Ausführung der Färbeversuche und Messung der Aufziehgeschwindigkeit.*

Als Beispiel für die Ausführung der Färbeversuche und Geschwindigkeitsmessungen sei nur ein Versuch mit der Monosulfosäure I beschrieben. Der Farbstoff war 90,3-proz., das Molekulargewicht 350; um 0,25 Millimol 100-proz. Farbstoff zu haben, waren also 0,0969 gr erforderlich. Es wurden 0,969 gr zu 950 cm^3 (resp. aus experimentellen Gründen 1,020 gr zum Liter) gelöst und je 95 cm^3 = 0,25 Millimol in 10 Porzellanbecher von 6 cm Weite und 12 cm Höhe hineinpipettiert. Die Becher tauchten zur Hälfte in das angeheizte Glycerinbad und waren mit Rundkolben bedeckt, die von kaltem Wasser durchströmt wurden und erfahrungsgemäss zur Kondensation der Dämpfe ausreichten. Nach eingetretenem Kochen wurden mit einer Pipette 5 cm^3 heisse Schwefelsäure eingetragen. Dieselbe war im Vorrat für Monosulfosäuren dargestellt durch Auffüllen von 15,2 cm^3 n. Schwefelsäure zu 100 cm^3 und enthielt dann 0,25 Milliäquivalent sowie ein Plus von 0,025 gr H_2SO_4, entsprechend 1% des Fasergewichts.

Nach raschem Umrühren wurden sofort 2,50 gr Wollstrang (1 m wog 0,2058 gr) eingeführt und völlig untergetaucht. Das technisch übliche vorherige Einnetzen musste unterbleiben, da sonst unbekannte Mengen Wasser mit eingeschleppt werden; ein Wägen dieses anhaftenden

Wassers wäre ebenfalls untunlich, da es hierbei erkalten und dann die Flottentemperatur beeinflussen würde. Der Strang wurde daher zwecks guter Benetzung 2,5 Minuten mit dem Glasstab umgerührt; da hierbei der Rückflusskühler vorübergehend abgenommen werden musste, wurde die in 2,5 Minuten bei 100° eintretende Verdunstung experimentell bestimmt (5 cm³), ferner bei jeder Versuchsreihe durch Blindversuche ohne Wolle titrimetrisch kontrolliert und dann rechnerisch ausgeschaltet. Nur bei den kürzesten Versuchen von 1,25 Minuten wurde die für diese Zeit geltende Verdunstungsgrösse eingesetzt. Als Versuchsbeginn wurde das Einlegen der Wolle betrachtet und nach genau gemessenen Versuchszeiten (1,25′, 2,50′, 5′, 10′, 20′, 40′, 60′, 100′) 50 cm³ der Lösung zur Titration abpipettiert.

Die Versuche mit Disulfosäuren wurden mit 5 cm³ einer Schwefelsäure ausgeführt, welche durch Verdünnen von 20,2 cm³ Normalsäure zu 100 cm³ dargestellt war, entsprechend 0,5 Milliäquivalent plus 1% (auf das Wollgewicht bezogen) Überschuss. Für Trisulfosäuren wurden 25,2, für die Tetrasulfosäure 30,2 cm³ n. H_2SO_4 zu 100 cm³ aufgefüllt und jeweils 5 cm³ zu 95 cm³ Farbstofflösung gegeben.

c) *Titrationen.*

Versuche mit 1% Säureüberschuss: Aus dem für 50 cm³ Flotte gefundenen Verbrauch an Titanlösung wurde unter Berücksichtigung der beim anfänglichen Rühren eingetretenen Verdunstung der Farbstoffgehalt der Gesamtflotte am Ende der verschiedenen Einzelversuche bestimmt und vom anfänglichen Farbstoffgehalt der Flotte bezw. dem aus Blindversuchen ermittelten Werte (beide Werte waren identisch) substrahiert. Der aufgezogene Farbstoff wurde in Prozenten des anfangs vorhandenen Gesamtfarbstoffs ausgedrückt; die Werte finden sich in folgender Tabelle:

Farbstoff	1¼′	2½′	5′	10′	20′	40′	60′	100′
I	86,0	86,1	86,5	86,9	86,5	87,1		
II	86,0	87,6	88,4	88,4	88,4			
III	62,0	72,4	77,6	79,3	82,0	84,5	84,3	
IV	66,2	74,8	79,3	81,5	85,8	86,2	86,1	86,8
V	62,0	72,0	82,9	83,9	89,0	89,0	89,0	89,0
VI	39,2	53,7	63,1	75,7	85,5	90,1	90,7	92,6
VII	56,9	67,2	77,4	83,5	88,8	90,1	90,3	
VIII	42,0	64,6	69,8	79,5	85,2	87,8	87,5	88,6
IX	32,8	49,0	60,3	73,4	85,1	90,7	92,6	94,1

Die Kurven wurden wiederholt aufgenommen; die hierbei auftretenden Schwankungen der Werte waren gering und für Lage und Gestalt der Kurve belanglos.

Versuche ohne Säureüberschuss: Die nur mit den äquivalenten Mengen Schwefelsäure versetzten Farbstoffe gaben folgende prozentische Werte für das Aufziehen:

Farbstoff	1¼′	2½′	5′	10′	20′	40′	60′	100′
I	17,3	19,2	22,0	24,5	26,0	26,7	27,0	26,7
II	14,5	18,4	22,5	26,0	28,5	26,5	27,8	28,5
III	23,0	26,6	28,5	32,0	34,5	37,3	37,0	36,9
IV	29,0	32,7	35,5	38,6	40,7	40,7	40,1	41,1
V	24,5	28,1	31,5	35,6	39,2	42,6	43,0	42,6
VI	24,5	27,3	30,5	41,9	84,2	52,3	53,8	52,7
VII	31,4	39,0	42,6	48,5	54,6	56,5	57,0	57,2
VIII	30,2	35,5	40,2	44,7	48,9	50,2	52,2	51,7
IX	27,8	35,2	42,5	51,7	57,8	65,0	65,0	64,7

Abziehversuch mit Dinitronaphtolfarbstoffen: 3-proz. Färbungen von Martiusgelb und Naphtolgelb S, in üblicher Weise sauer auf Wollstoff gefärbt, wurden mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekocht. Die Färbung von Martiusgelb wurde hierbei fast vollständig abgezogen, während die mit Naphtolgelb S hergestellte nur geringe Veränderung zeigte.

II. Über die analytische Bestimmung von Farbstoffen in Flotten.

Da wir anlässlich der vorhergehenden und folgenden Arbeit einige tausend Farbstoffbestimmungen in Flotten auszuführen hatten, haben wir die meisten quantitativen Methoden[1]) auf ihre Brauchbarkeit geprüft und möchten im folgenden unsere Erfahrungen hierüber kurz zusammenfassen. Es kommen folgende Methoden in Betracht:

1. Bestimmung durch vergleichende Ausfärbung. Diese Methode besteht darin, dass man das zu prüfende Farbstoffmuster bezw. die Lösung nach einem genau feststehenden Färbeverfahren auf eine gewogene Menge Fasermaterial aufziehen lässt und die Ausfärbung nach dem Trocknen mit einer nach demselben Verfahren hergestellten Skala bekannter Standardfärbungen eines Originaltyps vergleicht, welcher seinerseits entweder chemisch rein ist oder wenigstens einem bekannten Prozentgehalt entspricht. Der Vergleich geschieht durch Betrachtung mit blossem Auge[2]) und ist bei der tech-

[1]) Vergl. auch *L. Pelet-Jolivet*, die Theorie des Färbeprozesses, S. 46 (Dresden 1910).

[2]) Bei gelben Farbstoffen kann man bestimmte Mengen Blau mitfärben, da die Grün-Nüancen leichter zu beurteilen sind.

nischen Untersuchung der Farbstoffe die gebräuchlichste Methode. Die Genauigkeit wird von *Brown* und *Jordan*[1]) auf 5—10% des absoluten Wertes geschätzt. Für industrielle Zwecke ist das Verfahren völlig ausreichend, da Unterschiede, welche in der Ausfärbung nicht mehr zu sehen sind, für die Bewertung des Farbstoffes belanglos sind. Die Methode war für unsere Zwecke jedoch nicht genau genug und versagt namentlich dann, wenn die ausfällenden Zusätze (Säuren, Salze usw.) verschieden sind, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Das Verfahren ist übrigens neuerdings in etwas anderer Form auch für wissenschaftliche Bestimmungen verwendet worden; so betrachtet *Auerbach*[2]) die Ausfärbungen durch ein Farbfilter, welches die komplementäre Farbe besitzt; das entstehende Grau vergleicht er mit Graukarten bestimmter Absortion des *Ostwald*'schen Farbatlas. Dass man den auf die Faser aufgezogenen Farbstoff auch chemisch bestimmen kann, haben *Knecht* und *Hibbert*[3]) sowie *Salvaterra*[4]) gezeigt.

2. Kolorimetrische Bestimmung[5]). Der kolorimetrische Vergleich mit einer Standardlösung desselben Farbstoffs ist bisher am häufigsten verwendet worden, obwohl die meisten Autoren auf seine Mängel hinwiesen. Ganz abgesehen von der raschen Ermüdung des Auges und seiner geringen Empfindlichkeit für Unterschiede der Farbstärke[6]) namentlich bei tieferfarbigen Lösungen empfiehlt sich die kolorimetrische Bestimmung nur für völlig klare Lösungen und gibt daher namentlich bei Baumwollfarbstoffen oft ungenügende Resultate. Auch sind Flotten, welche bereits mit Fasermaterial in Berührung waren, selten ganz klar und erscheinen im Kolorimeter relativ zu hell. Bisweilen finden sich Abweichungen vom *Beer*'schen Gesetz[7]) sowie Abhängigkeit der Farbstärke vom Gehalt an Säure, Alkali oder Salz, so dass man ungefähr gleich starke Lösungen vergleichen muss, welche möglichst gleichartige Zusätze enthalten. Endlich findet bisweilen bei polydispersen Farbstoffen eine Veränderung der Nuance während des Färbens statt. *W. Suida*[8]), *E. Knecht*[9]), *A. Binz* und *G. Schröter*[10]), *Briggs* und *Bull*[7]) raten daher vom Gebrauch des Kolorimeters ab, während *G. v. Georgievics*[11]), *W. Biltz*[12]) und *K. Utescher*[13]) seine Anwendung befürworten. *L. Pelet*[14]) beschränkt seinen Gebrauch auf frische Farbstofflösungen. Bei einer Reihe von Bestimmungen, die wir zur Information vornahmen, waren Schwankungen bis zu 10% des

[1]) Journ. Soc. Dyers and Col. **39**, 204 (1923).
[2]) Koll. Z. **29**, 191 (1921); **30**, 166 (1922).
[3]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1904**, 3; B. **38**, 3318 (1905).
[4]) M. **34**, 278 (1913).
[5]) Vergl u. a. den Aufsatz „Colorimetrie" von *G. Reddelien*, *Houben-Weyl*'s Handbuch I, 253.
[6]) Es wird daher Betrachtung durch ein Farbfilter der Komplementärfarbe empfohlen.
[7]) *Briggs* und *Bull*, J. phys. Chem. **26**, 850 (1922); daselbst frühere Literatur.
[8]) M. **25**, 1107 (1904).
[9]) B. **36**, 166 (1903); **37**, 1549, 3479 (1904).
[10]) B. **36**, 3008 (1903).
[11]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 216 (1903).
[12]) B. **38**, 2965 (1905).
[13]) Diss. Göttingen, S. 12, 50 (1905).
[14]) „Die Theorie des Färbeprozesses", Dresden 1910, S. 47.

absoluten Wertes keine Seltenheit. Für fortlaufende Bestimmungen, bei denen keine zu hohe Temperatur herrscht, wird auch das Eintauchkolorimeter von *A. L. Bernoulli*[1]) in Betracht kommen. *H. Freundlich* und *G. Losev*[2]) bestimmen den Farbstoffgehalt mit einem *Vierordt*'schen Spektralphotometer und geben als Fehlergrenze 5% an. Neuerdings bestimmt *P. Dosne*[3]) unter dem Spektroskop die Höhe der Flüssigkeitssäule, bei welcher das charakteristische Absorptionsspektrum deutlich erscheint. Die Anwendung der *Ostwald*'schen Farbnormen zur Verfeinerung kolorimetrischer Bestimmungen beschreibt *F. V. v. Hahn*[4]).

3. Bestimmung durch gegenseitige Fällung von Farbstofflösungen. Das Verfahren schliesst an die bekannte Pikratbildung der Amine an und beruht darauf, dass viele saure und substantive Farbstoffe mit basischen Farbstoffen schwerlösliche Niederschläge geben. Es wurde zuerst von *Knecht*[5]) und *Rawson*[6]) angewandt und besonders von *Pelet* und *Garuti*[7]) verallgemeinert und weiter ausgebaut. Auch andere Autoren[8]) erhielten nach dieser Methode gute Resultate, sofern die Fällung einigermassen vollständig und die Nuance der beiden Farbstoffe genügend verschieden war. Die Lösungen werden hierbei empirisch aufeinander eingestellt; der saure Farbstoff soll in der Regel in den basischen einlaufen[9]). Da die Ausfällung nur selten vollständig ist, wird der Punkt der maximalen Ausfällung durch Tüpfelprobe ermittelt. Für geeignete Fälle wird die Genauigkeit auf etwa 2,5% angegeben. Einige Autoren fassen den Vorgang als chemische Salzbildung, andere als Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide auf[10]). Abgesehen davon, dass die Methode nur für besonders ausgesuchte Farbstoffpaare praktisch verwendbar ist, versagt sie nach *Pelet*[11]) bei grösseren Elektrolytzusätzen und kam daher für unsere Zwecke nicht in Betracht.

4. Titration durch Bestimmung der Leitfähigkeit. Diese Bestimmung, welche sich an ein von *P. Dutoit*[12]) angegebenes Verfahren anschliesst, beruht auf derselben Grundlage wie das vorhergehende, bestimmt aber das Ende der Reaktion durch das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit.

Die bisher erwähnten Methoden setzen alle voraus, dass bereits eine bekannte Farbstofflösung zur Verfügung steht, auf welche man sich beziehen kann; sie sind daher als relative Methoden anzusehen. Ihnen gegenüber bestehen die absoluten Methoden in der chemischen Be-

[1]) Arch. Gen. [4] **43**, 1 (1907).

[2]) Z. ph. Ch. **57**, 386 (1906).

[3]) Bull. Soc. ind. Mulhouse **88**, 73 (1922); C. **1922**, IV, 319.

[4]) Z. ang. Ch. **54**, 366 (1923); vergl. auch *Adler*, Berliner klin. Wochenschr. **1922**, 1942.

[5]) Ch. Z. **12**, 857 (1888).

[6]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1888**, 82; *Kay* und *Appleyard*, ebenda.

[7]) Bull soc. vaud. Sc. nat. **1907**, 1. *Pelet*, Theorie d. Färbeprozesses, S. 49.

[8]) Vergl. u. a. *Bänziger* und *Vlies*, Journ. Soc. Dyers and Col. **1899**, 148; *Seyewetz*, Revue gén. mat. col. **1901**, 44; *Buxton* und *Teague*, Koll. Z. **2**, II, Suppl.-Heft 47. *Wo. Ostwald*, Praktikum der Kolloidchemie, IV. Aufl., 149 (Dresden 1922); *Salvaterra*, M. **34**, 278 (1913); *Brown* und *Jordan*, Journ. Soc. Dyers and Col. **39**, 203 (1923).

[9]) *Brown* und *Jordan*, Journ. Soc. Dyers and Col. **39**, 265 (1923).

[10]) Vergl. hierzu *Zsigmondy*, Kolloidchemie, III. Aufl., S. 80, 82.

[11]) Theorie des Färbeprozesses, S. 52.

[12]) J. Ch. phys. **8**, 12 (1910); *Pelet*, Theorie des Färbeprozesses, S. 53; vergl. auch die neueren Arbeiten von *W. D. Treadwell* über elektrometrische Titration. Über elektrometrische Endpunktbestimmung bei Titantitrationen vergl. weiter unten.

stimmung einer charakteristischen Gruppe. Neben wenigen oxydimetrischen und gewichtsanalytischen Methoden ist die *massanalytische Bestimmung der Azogruppe durch Reduktion* die wichtigste.

Die älteste Methode beruht auf der Verwendung von Stannochlorid[1]); da aber in diesem Falle die Reduktion zum Amin langsam verläuft, ist stets ein Überschuss des Reduktionsmittels zu verwenden, welcher nachher zurücktitriert wird, weshalb die Methode heute als veraltet zu bezeichnen ist. Ebenfalls zu langsam verläuft nach *Haller* und *Russina*[2]) die Reduktion mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von etwas Palladochlorid. Als gute Reduktionsmittel wirken hingegen Titanosalze und Hydrosulfit.

5. Bestimmung der Azogruppe mit Titanosalzen. Nach *E. Knecht*[3]) und *E. Hibbert* werden Azo-, Nitro- und Chinongruppe in heisser verdünnter saurer Lösung durch Salze des dreiwertigen Titans quantitativ reduziert, wobei der Luftsauerstoff durch einen Kohlendioxydstrom eliminiert wird. Die Einstellung der Titanolösung erfolgt kalt mit Eisenalaun bezw. oxydiertem *Mohr*'schen Salz und Kaliumrhodanid, oder heiss mit einer bekannten Methylenblaulösung; auch reines p-Nitranilin kann zur Einstellung verwendet werden. Die elektrometrische Einstellung mit Permanganat oder Dichromat beschreiben *Hendrixon* und *Verbeck*[4]). Die Farbstoffe werden in salzsaurer, schwefelsaurer[5]) oder weinsaurer[6]) Lösung kochend titriert und dienen als ihr eigener Indikator. Weinsäure und besonders Flussäure sowie andere mehrwertige Säuren wirken nach *J. Piccard*[7]) als gute Katalysatoren. Die von zahlreichen Autoren[8]) angewandte Reaktion kann bei schwer reduzierbaren Farbstoffen mit überschüssigem Titanosalz ausgeführt werden. Was die Rücktitration des Überschusses betrifft, so haben wir jedoch mit der Anwendung von Ferrisalz und Kaliumrhodanid (in der Kälte) keine günstigen Erfahrungen gemacht, indem wir, wie *M. Bader*[9]), oft ein ganz allmähliches Auftreten einer Rotbraunfärbung beob-

[1]) Lit. vergl. in der vollst. Diss.

[2]) Koll. Z. **30**, 249 (1922).

[3]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1903**, 169; **1905**, 11, 285; B. **36**, 166, 1549 (1903); **38**, 3319 (1905); **40**, 3821 (1907); **43**, 3455 (1910); New reduction methods in volumetric analysis, London 1910; Z. ang. Ch. **26**, 734 (1913).

[4]) Am. Soc. **44**, 2382 (1922).

[5]) *English*, Journ. Ind. and Engineer. Chem. **12**, 994 (1920).

[6]) Weinsäure empfiehlt sich u. a. bei den durch Salzsäure fällbaren Farbstoffen, doch kann oft auch ohne Rücksicht auf eine Fällung stark sauer titriert werden; andernfalls ist die Rücktitration vorzuziehen.

[7]) B. **42**, 4341 (1910); vergl. auch *Pummerer* und *Gassner*, B. **47**, 1501 (1914).

[8]) Z. B. *Sichel*, Diss. Berlin, S. 42 (1904); *Utescher*, Diss. Göttingen (1905); *Salvaterra*, M. **34**, 258 (1913); *M. Bader*, Phénomène de la teinture, Thèse, Lausanne 1917, S. 98; *van Duin*, Chem. Weekbl. **16**, 1111 (1919); *Florentin* und *Vandenberghe*, Bl. [4] **27**, 158 (1920); *Thornton* und *Chapman*, Am. Soc. **43**, 91 (1921); *Rathsburg*, B. **54**, 3183 (1921); *Haller* und *Russina*, Koll. Z. **30**, 249 (1922); *Callan* und *Henderson*, C. **1920**, IV, 110; **1922**, IV, 613.

[9]) Thèse (vergl. Anm. 8), S. 98.

achteten, welche anscheinend auf einer Oxydation der Spaltungsprodukte (o-Aminophenole etc.) zu chinoiden resp. indophenolartigen Körpern beruht. Wir bevorzugen daher da, wo eine Rücktitration überhaupt nötig ist, die bequeme Anwendung einer bekannten Menge überschüssiger Methylenblaulösung nach den Angaben von *Salvaterra*[1]) und *Bader*[2]) und Beendigung der Titration mit Titantrichlorid. *Jones* und *Lee*[3]) titrieren das überschüssige Titanosalz mit Ferrisalz ohne Indikator nach elektrometrischen Methoden zurück, doch erscheint uns die Methylenblaumethode weit einfacher.

Die Titanmethode ist auch für fertige Ausfärbungen[4]) auf Baumwolle, Wolle und Seide anwendbar.

6. Bestimmung der Azogruppe mit Hydrosulfit. Die Reduktionskraft des Natriumhydrosulfits wurde ursprünglich zur Bestimmung von Indigo[5]) benutzt und 1912 von *Grandmougin* und *Havas*[6]) zur quantitativen Reduktion von Azofarbstoffen in möglichst schwach saurer Lösung vorgeschlagen. Die Hydrosulfitlösung kann alkalisch 4—5 Stunden aufbewahrt werden. Die Autoren setzen sie bei Zimmertemperatur unter Luftausschluss[7]) zur angesäuerten Farbstofflösung. *Franzen* und *Stieldorf*[8]) haben die nach der Gleichung $R \cdot N = N \cdot R' + 2Na_2S_2O_4 = R \cdot NH_2 + R' \cdot NH_2 + 4NaHSO_3$ verlaulaufende Reaktion genauer untersucht. Die praktische Schwierigkeit lag in der raschen Zersetzung der Hydrosulfitlösungen[9]), die bekanntlich zu Thiosulfat und Bisulfit führt. Wir versuchten daher, anschliessend an eine Methode von *Bruhns*[10]) zur Bestimmung des Hydrosulfits, dieses in fester feinpulveriger Form allmählich aus einem Wägeröhrchen zu der mit Xylol überschichteten Farbstofflösung hinzuzugeben, also gewissermassen mit festem Hydrosulfit zu titrieren, erhielten aber keine brauchbaren Resultate.

Zweckmässiger ist die von verschiedenen Autoren angegebene Verwendung haltbarer Hydrosulfitpräparate. Die naheliegende Verwendung der Formaldehydsulfoxylate (Rongalit, Hydrosulfit NF usw.) ist nach *Siegmund*[11]) sowie *Haller* und *Russina*[12]) unzweckmässig; auch

[1]) Ch. Z. **38**, 90 (1914).

[2]) Thèse (vergl. Anm. 8, Seite 510), S. 98.

[3]) Journ. Ind. and Engineer. Chem. **14**, 46 (1922).

[4]) *Knecht* und *Hibbert*, Journ. Soc. Dyers and Col. **1904**, 3; *Salvaterra* ,M. **34**, 278 (1913).

[5]) Vergl. das Buch „Indigo rein B. A. S. F."

[6]) Ch. Z. **36**, 1167 (1912). Vergl. auch die früheren Arbeiten von *Grandmougin*, B. **39**, 2494, 3561, 3929 (1906); J. pr. [2] **76**, 124 (1907).

[7]) Die Apparatur ist ähnlich wie beim Titanverfahren; sie wird hier von Leuchtgas durchspült.

[8]) J. pr. [2] **76**, 467 (1907).

[9]) *K.* und *E. Jellinek*, Z. ph. Ch. **93**, 325 (1919); *Ahrens*' Sammlung „Das Hydrosulfit".

[10]) Z. ang. Ch. **33**, 92 (1920).

[11]) M. **33**, 1432 (1912). [12]) Koll. Z. **30**, 249 (1922).

in der Siedehitze verläuft ihre Einwirkung zu langsam. Sehr gut geeignet sind nach *Siegmund*[1]) die labileren Ketonverbindungen, deren Haltbarkeit anderseits eine genügende ist. So können wir bestätigen, dass eine mit Aceton und Ammoniak versetzte Lösung ihren Titer in Wochen nur wenig ändert. *Lumière* und *Seyewetz*[2]) empfehlen einen Zusatz von Methylamin. Nach *Siegmund* arbeitet man in weinsaurer Lösung bei 70—80° und kann ausser Azofarbstoffen Nitro- und Triphenylmethanfarbstoffe titrieren; bei unscharfem Umschlag wird eine bekannte Indigolösung zugesetzt.

Vergleich der Hydrosulfit- und Titanmethode. Da für uns nur die beiden letztgenannten Methoden in Betracht kamen, haben wir sie hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Titration von Azofarbstoffen miteinander verglichen. Die Bestimmungen mit Hydrosulfit wurden nach den Angaben von *Siegmund* ausgeführt; anstatt den Luftsauerstoff durch Überschichten mit Paraffinöl auszuschliessen, haben wir die Apparatur unter schwachen Wasserstoffdruck gesetzt. Nach *Siegmund* muss bei der Titration grosses Gewicht auf langsamen, stufenweisen Zusatz der Hydrosulfitlösung gelegt werden. Bei unseren Versuchen mit Orange II von bekanntem Gehalt erhielten wir stimmende Resultate, doch wurde auch bei vorsichtigstem Arbeiten zum Schluss stets eine Trübung von Schwefel bemerkt, welche darauf schliessen lässt, dass die Selbstzersetzung des Hydrosulfits unter Bildung von Thiosulfat wenigstens gegen Ende der Reaktion merklich wird. Bei Titrationsversuchen mit Chrysophenin konnte wegen starker Schwefelabscheidung kein brauchbares Resultat erhalten werden. In der Tat geben die genannten Autoren keinen eigentlichen Baumwollfarbstoff als Beispiel an; *Siegmund* erwähnt einen Disazofarbstoff, der aber zu den Säurefarbstoffen gehört; die Methode scheint, auch nach einer Bemerkung von *Grandmougin* und *Havas*[3]), vorwiegend für saure Azofarbstoffe geeignet zu sein.

Wir halten daher nach unseren Erfahrungen die Titanmethode nach *Knecht* für die bessere, da sie einen grösseren Geltungsbereich hat, rascher und mit geringeren Vorsichtsmassregeln ausführbar ist. Die unter schwachem Wasserstoffdruck stehende, etwa 0,1-normale Lösung wurde mit 0,1-n. Ferrisalzlösung eingestellt, wobei wir an Stelle der kalten Titration mit Rhodanid-Indikator in der Siedehitze ohne Indikator arbeiteten. Bei grossem Salzsäureüberschuss ist die Gelbfärbung der Ferrilösung so intensiv, dass der Umschlag von gelb nach farblos ausgezeichnet zu sehen ist.

Die Farbstofftitrationen wurden in der Regel mit 50 cm³ Lösung in einer *Volhard*'schen Vorlage ausgeführt, in deren Öffnung die Kapillare des seitlich angebrachten Bürettenhahnes einige cm weit ohne besonderen

[1]) M. **33**, 1432 (1912). [2]) Bl. [3] **33**, 931 (1903).
[3]) Ch. Z. **36**, 1169 (1912).

Verschluss hineinragte, während durch den seitlichen Ansatz ein lebhafter Kohlendioxydstrom eingeleitet wurde. Die Titrationen wurden womöglich stets direkt ausgeführt, andernfalls mit überschüssigem Titanosalz unter Rücktitration mit Methylenblau oder Ferrisalz. Eine Angabe von *Utescher*[1]), wonach bei Gegenwart von Kaliumrhodanid mit Ferrisalz in heisser saurer Lösung zurücktitriert werden könne, dürfte wohl auf Irrtum beruhen, da unter diesen Bedingungen aus der Rhodanwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff entsteht; es konnten auch tatsächlich bei diesbezüglichen Versuchen keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden.

Derselbe Autor findet (Diss. S. 18) bei Benzopurpurin 4 B eine merkwürdige Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Konzentration der Farbstofflösung. Bei Lösungen, welche 0,2%, 0,15%, 0,05%, 0,025%, 0,01% technischen Farbstoff enthalten, findet er den Gehalt des technischen Farbstoffs an chemisch reiner Verbindung zu 54,95%, 64,63%, 70,37%, 84,59%, 87,40%, also steigend anstatt konstant. Dem gegenüber erhielten wir bei der Titration unseres Sammlungspräparates von Benzopurpurin 4 B (*Bayer*) unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen konstante Resultate, nämlich einen Gehalt an chemisch reiner Verbindung von 67,4%, 67,4%, 67,4%, 67,4%. Auch bei den übrigen Farbstoffen, welche in der vorigen und der folgenden Mitteilung beschrieben sind, wurde eine Abhängigkeit von der Konzentration, welche das Verfahren für den betreffenden Fall unbrauchbar machen würde, nie gefunden.

Jedoch wurde bei einem chemisch reinen Präparat von Chrysophenin (*Schultz*' Tabellen Nr. 304) der Azo-Stickstoff titrimetrisch stets niedriger als nach der Methode von *Dumas* gefunden. Ein hochprozentiges Präparat dieses Farbstoffs (von der Firma *Sandoz*) wurde viermal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur luftkonstant gemacht; es enthielt nach der Analyse (H_2O, N_2, S, Na) 87,35% reines Chrysophenin und 12,65% Wasser. Die Titantitration ergab jedoch nur 80,6% Farbstoff; doch wurde dieser Wert unter allen Bedingungen gleich gefunden, so dass wenigstens eine relative Titration möglich war.

Die Versuche wurden fast alle in weinsaurer Lösung ausgeführt, bei Diaminreinblau und Benzoazurin auch in schwefelsaurer Lösung.

[1]) Diss. Göttingen 1905, S. 17.

III. Über das Aufziehen einiger substantiver Baumwollfarbstoffe.

Anschliessend an die erste Mitteilung über Säurefarbstoffe wurde in der vorliegenden Arbeit die Aufziehgeschwindigkeit einiger substantiver Baumwollfarbstoffe[1]) unter verschiedenen Bedingungen gemessen, in der Erwartung, auch hier Beziehungen zwischen Aufziehgeschwindigkeit und Aufziehungsgrad einerseits und der Konstitution und Löslichkeit der Farbstoffe anderseits zu finden. Dabei zeigte sich aber die bekannte Schwierigkeit, substantive Farbstoffe in chemisch reiner Form zu gewinnen, da sich die wenigsten gut umkrystallisieren lassen und bei Fällungsversuchen grosse Mengen Elektrolyt zurückhalten. Das beste Reinigungsmittel dürfte die Dialyse[2]) sein, doch wurde auf dieses Mittel verzichtet, weil die Gewinnung grösserer Farbstoffmengen viel Zeit in Anspruch nimmt und vor allem eine unerwünschte Fraktionierung hinsichtlich der Teilchengrösse eintreten kann. Auch chemisch reine substantive Farbstoffe sind hinsichtlich ihres Dispersitätsgrades meist heterogen, so dass man mit Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen hier besonders vorsichtig sein muss.

Am leichtesten war das Chrysophenin (Kupplungsprodukt aus p-p′-Diaminostilben-o-o′-disulfosäure mit 2 Mol Phenol, nachträglich äthyliert) zu reinigen, da es sich gut aus 50-proz. Alkohol umkrystallisieren lässt. Geht man hierbei von technischen Produkten aus, so sind die kochsalzhaltigen gut geeignet, da sich Kochsalz durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht vollständig abtrennen lässt. Glaubersalzhaltige Produkte sind jedoch ungeeignet, da sich das Natriumsulfat wegen seiner dem Chrysophenin ähnlichen Lösungsverhältnisse auch durch oftmalige Krystallisation kaum entfernen lässt.

Für die Versuche diente ein hochprozentiges Produkt der Firma *Sandoz*, welches nach Entfernung des Kochsalzes als einzige „Verunreinigung" Wasser enthielt. In der früher beschriebenen Weise wurden Färbeversuche auf Baumwollstrang ausgeführt und die unter verschiedenen Bedingungen und mit wechselnden Zusätzen erhaltenen Aufziehkurven in Figur 4 graphisch dargestellt. Sie beziehen sich mit einer einzigen Ausnahme (der 100°-Kurve) auf eine Innentemperatur von 70°

[1]) Vergl. hierzu die ausführliche Studie von *Haller* und *Nowak*, Kolloidchem. Beih. **13**, 61 (1920).

[2]) Über einen Schnelldialysator vergl. *Gutbier* und *Schieber*, B. **55**, 1518 (1922); daneben sei auf das D.R.P. 320149, Kl. 8 m der Elektro-Osmose-A.-G., C. **1920**, IV, 44; **1921**, II, 37 hingewiesen.

und zeigen alle das Gemeinsame, dass das Chrysophenin sehr rasch aufzieht, in der Regel in 5 bis 10 Minuten. Dies ist wohl auf die bekannte Schwerlöslichkeit des Chrysophenins zurückzuführen, welche auch die Ursache der relativen Wasserechtheit seiner Färbungen ist.

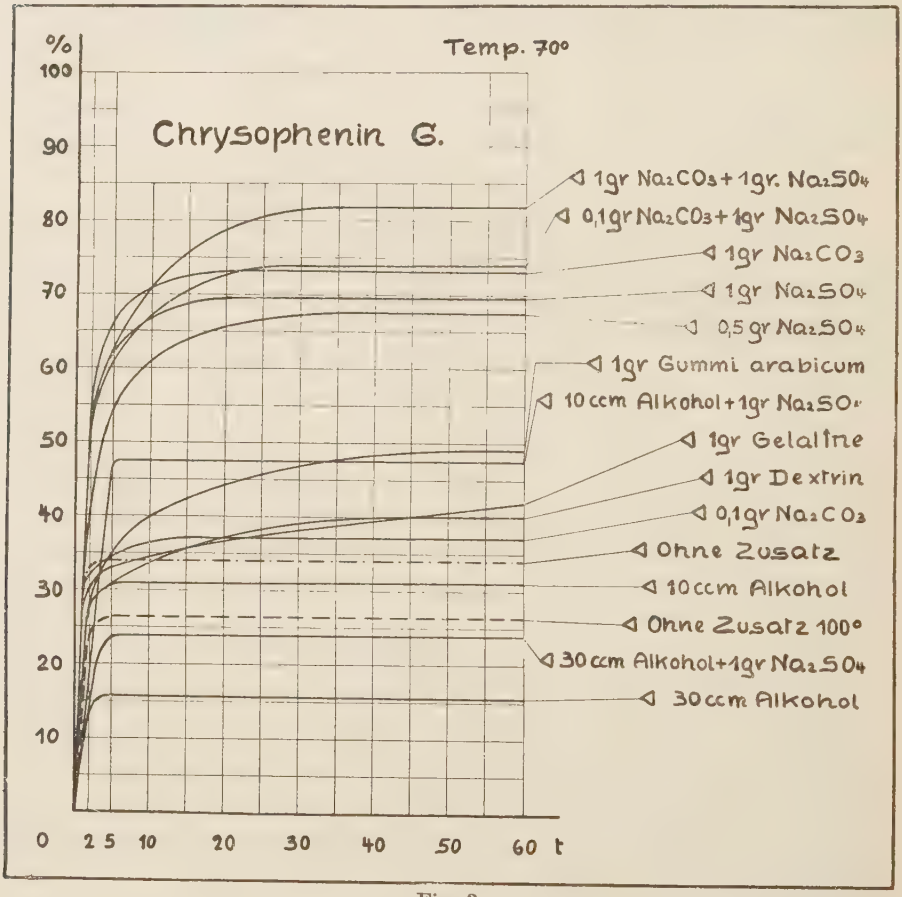


Fig. 3.

Da die meisten Kurven nach raschem Anstieg ziemlich scharf in die Horizontale umknicken, kann den Geschwindigkeitsmessungen hier kein grosser Wert beigemessen werden und es sollen vorwiegend Schlüsse aus dem Aufziehungsgrad, d. h. der grösseren oder geringeren Vollständigkeit des Aufziehens gezogen werden. Die Versuche wurden mit 0,05 gr Farbstoff in 100 cm³ Gesamtflotte auf 5 gr Baumwolle ausgeführt, entsprechend einer einprozentigen Färbung; sie ergaben folgende Resultate.

Einfluss der Temperatur: Ohne Zusatz ziehen bei 70° nur 34% des vorhandenen Farbstoffes auf; die eigentliche „Baumwollaffinität" ist also mässig. Bei 100° ziehen sogar nur 26% auf, indem

offenbar die leichtere Löslichkeit bei höherer Temperatur dem Aufziehen entgegenwirkt. Da das Chrysophenin nach Diffusionsversuchen[1]) in Gelatinegallerte zu den relativ höchst dispersen (feinst verteilten) substantiven Farbstoffen gehört, so lässt sich der negative Temperaturkoeffizient in Übereinstimmung mit *Auerbach*[2]) so auffassen, dass der Farbstoff bei höherer Temperatur infolge Teilchenverkleinerung weiter vom Optimum der Baumwollaffinität abgedrängt wird.

Einfluss von Zusätzen:

Alkohol verbessert erfahrungsgemäss die Löslichkeit des Chrysophenins und wirkt nach den Molekulargewichtsbestimmungen von *F. Krafft*[3]) auch bei andern Farbstoffen dispergierend. Ersetzt man 10 cm³ der Flotte durch die gleiche Menge Alkohol, so ziehen statt 34% nur 31% auf, beim Ersatz von 30 cm³ durch Alkohol aber nur noch 15,6%.

Natriumsulfat. Setzt man 1 gr Natriumsulfat (wasserfrei) zu, entsprechend dem praktischen Gebrauch, so zieht mehr als die doppelte Menge Farbstoff, nämlich 70% auf. Mit 0,5 gr Natriumsulfat wird fast derselbe Effekt, nämlich 68%, erreicht.

Soda wird in der Praxis in kleinen Mengen zugesetzt, um das Aufziehen zu verlangsamen und dadurch das Egalisieren zu begünstigen. Ein kleiner Sodazusatz (0,1 gr wasserfreies Carbonat, entsprechend 2 % des Fasergewichtes) verlangsamt in der Tat das Aufziehen, wirkt aber hier daneben schwach aussalzend, indem das Maximum von 34% auf 37% steigt. Grössere Mengen (1 gr) wirken stark aussalzend und bringen 73% des Farbstoffs zum Aufziehen.

Natriumsulfat und Soda. 1 gr Natriumsulfat und 0,1 gr Natriumcarbonat, den technischen Ansätzen entsprechend, geben eine schöne Kurve, welche relativ langsam (innerhalb 30 Minuten) bis 74% ansteigt. Dieselbe wird nur noch durch die auf 82% ansteigende Kurve mit 1 gr Natriumsulfat + 1 gr Soda übertroffen.

Natriumsulfat und Alkohol. Diese beiden Zusätze wurden kombiniert, um festzustellen, ob der günstige Einfluss des Sulfates oder der ungünstige des Alkohols überwiegt. Bei 1 gr Sulfat und 10 cm³ Alkohol überwiegt der günstige Einfluss des Sulfates; das Maximum liegt bei 47%. Bei 1 gr Sulfat und 30 cm³ Alkohol überwiegt der ungünstige Einfluss des letzteren; die Kurve erreicht nur eine Höhe von 24%.

Zum Vergleich mit dem Chrysophenin wurden noch drei weitere substantive Baumwollfarbstoffe herangezogen: Diaminreinblau (Dianisidin, alkalisch mit 2 Mol H-Säure gekuppelt), Benzoazurin G (Dianisidin → 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure) und Diaminschwarz RO (Benzidin, alkalisch gekuppelt mit 2 Mol Amidonaphtolsulfosäure γ).

[1]) *Auerbach*, Koll. Z. **29**, 190 (1921), sowie eigene Versuche.
[2]) Koll. Z. **33**, 264 (1923).
[3]) B. **32**, 1608 (1899).

Die Präparate enthielten nur 58%, 62%, 65,4% reinen Farbstoff[1]); über das Ergebnis sollen daher nur einige ungefähre Angaben gemacht werden.

Aufziehgeschwindigkeit. Die drei Farbstoffe, welche leichter löslich sind, ziehen in sämtlichen Kurven bedeutend langsamer auf als Chrysophenin, erreichen aber viel höhere Maxima. Die Reihenfolge in bezug auf die Aufziehgeschwindigkeit ist Chrysophenin (am raschesten), Diaminreinblau, Benzoazurin G, Diaminschwarz RO. Durch Alkoholzusatz wird die Aufziehgeschwindigkeit im Gegensatz zum Chrysophenin vergrössert, was auf der geringeren Alkohollöslichkeit beruhen mag. Natriumsulfat und Soda ergeben wie bei Chrysophenin die gewünschte Verlangsamung. Schutzkolloide wie Gummi arabicum, Dextrin und Gelatine wirken überall verlangsamend; dies mag auf einer Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit beruhen.

Aufziehungsgrad (Vollständigkeit des Aufziehens). Das erreichte Maximum betrug ohne Zusatz für

	Chrys.	D.-Reinblau	B.-Azurin	D.-Schwarz
bei 70°	34%	50%	55%	67%
bei 100°	26%	47%	52%	61%

30 cm^3 Alkohol (bei 70°) setzen das Maximum herab, ausser beim Benzoazurin, wo eine schwache Erhöhung stattfindet:

16%	40%	58%	52%

Natriumsulfat erhöht das Maximum natürlich überall. Der Einfluss ist am stärksten beim Chrysophenin, nämlich 106% des absoluten Wertes, am schwächsten beim Diaminschwarz (40% d. abs. W.) und zwar deshalb, weil dieses auch ohne Zusatz bereits stark aufzieht (67%); es steigt mit 1 gr Natriumsulfat auf 94%. Auch 1 gr Soda wirkt durchweg stark erhöhend.

Auf die Wiedergabe weiterer Resultate soll hier verzichtet werden, da die Schlussfolgerungen vorläufig zu unsicher sind, doch sei betreffs weiterer Kurven und des gesamten Zahlenmaterials auf die vollständige Arbeit verwiesen[2]).

[1]) Sie enthielten wesentliche Kochsalzmengen, doch ist die in 0,05 gr Farbstoff (entsprechend den Versuchen) enthaltene Menge nicht von grossem Einfluss.

[2]) Über Einsichtmöglichkeit siehe Rückseite des Titelblattes.

IV. Über den Einfluss der Teilchengrösse von Farbstoffen auf den Färbevorgang.

Es ist schon lange bekannt, dass für das Aufziehen vieler Farbstoffe die Frage ihrer kolloiden oder krystalloiden Lösung bzw. ihrer Teilchengrösse von Bedeutung ist. So sind Baumwollfarbstoffe in der Regel kolloid, wie man durch Ermittlung ihrer Molekulargrösse, ihres geringen Diffusionsvermögens und durch ultramikroskopische Untersuchungen feststellen konnte, während Wollfarbstoffe in der Regel hochdispers sind.

Will man die Teilchengrösse verschiedener Farbstoffe untereinander vergleichen, so bedient man sich heutzutage am besten der Ultrafiltration durch Filter von bekannter Porengrösse oder der vergleichenden Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten in Gallerten, wie letztere z. B. von *J. Traube* und *M. Shikata*[1]) sowie von *R. Auerbach*[2]) für eine Reihe von Farbstoffen ausgeführt wurden.

Da uns von einer frühern Untersuchung her eine Reihe gereinigter Säurefarbstoffe[3]) des Orange II-Typus (Sulfanilsäure → β-Naphtol) mit verschiedener Anzahl und Stellung der Sulfogruppen zur Verfügung stand, haben wir diese — vorläufig in Form ihrer Natriumsalze — sowie die früher untersuchten Baumwollfarbstoffe[4]) unter Hinzuziehung einiger weiterer charakteristischer Beispiele auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit in 4-proz. Gelatinegallerte untersucht.

Von den 9 orange-sulfosauren Natriumsalzen wurden Lösungen von 0.25 Millimol. in 100 cm^3 destilliertem Wasser hergestellt, während die übrigen Farbstoffe als 0,05-proz. Lösungen vorlagen, ausser Krystallviolett, das zur Prüfung der Abhängigkeit des Diffusionsvermögens von der Konzentration in 0,1, 0,05 und 0,01-proz. Lösung verwendet wurde.

Der letztere schon von *R. Auerbach*[5]) neben andern Beispielen untersuchte Farbstoff diente einerseits als Standard[6]), anderseits zur Bestätigung der Tatsache, dass die Konzentration der Lösung nur von geringfügigem Einfluss ist im Vergleich zu den grossen Unterschieden, welche sich aus der Natur der Farbstoffe ergeben.

Die Ergebnisse der in üblicher Weise[7]) ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die nach 12, 36, 60, 84 Stunden durchwanderten Wege wurden in Millimetern ausgedrückt. Vom Orange II wurden 2 verschiedene Präparate mit gleichem Ergebnis untersucht.

[1]) Koll. Z. **32**, 313 (1923). [2]) Koll. Z. **29**, 190 (1921).
[3]) Vgl. Helv. **7**, 496 (1924). [4]) Helv. **7**, 516 (1924).
[5]) Koll. Z. **29**, 190 (1921).
[6]) Wenn unsere absoluten Zahlenwerte von denen *Auerbachs* abweichen, so beruht dies wohl zum Teil auf der verschiedenen Qualität der verwendeten Gelatine.
[7]) Vgl. Inaugural-Diss. S. 48.

Farbstoffe			12 Std.	36 Std.	60 Std.	84 Std.
Saure und basische Farbstoffe						
Sulfosäuren	Nr.	Formel				
Mono-	I.	Anilin → Schäffersalz	9,5	16,0	20,0	24,0
	II.	Sulfanilsäure → β-Naphtol	9,5	15,5	20,5	23,0
Di-	III.	Anilin → R-Salz . .	12,0	20,0	26,0	31,5
	IV.	Anilin → G-Salz . .	11,5	19,5	26,0	31,0
	V.	Sulfanilsäure → Schäffersalz . . .	9,5	15,0	23,0	26,5
Tri-	VI.	Anilin → Naphtoltrisulfosäure . . .	10,0	17,0	23,0	26,5
	VII.	Sulfanilsäure → R-Salz	11,0	18,5	24,0	29,0
	VIII.	Sulfanilsäure → G-Salz	10,5	17,0	22,5	27,0
Tetra-	IX.	Sulfanilsäure → Naphtoltrisulfosäure . .	8,5	15,0	20,0	23,0
Krystallviolett 0,1%			10,0	18,5	26,0	29,0
„ 0,05%			10,0	18,0	24,5	29,0
„ 0,01%			8,5	15,0	21,0	25,0
Substantive Farbstoffe						
Erika B			4,5	7,0	8,0	10,0
Chrysophenin G			3,0	5,0	6,0	7,0
Diaminreinblau			1,0	4,0	6,0	7,0
Diaminschwarz R 0			1,5	4,0	5,0	5,5
Benzopurpurin 4 B.			0,5	1,0	1,5	1,5
Benzoazurin G			0	0	0	0

Legen wir das Ergebnis des 84-Stunden-Versuches als Beispiel zugrunde, so zeigt sich der bekannte Unterschied zwischen den rasch diffundierenden sauren und basischen Farbstoffen (31—23 mm) einerseits und den langsam (10—0 mm) diffundierenden substantiven Farbstoffen. Bei den Orange-sulfosäuren unter sich lässt sich eine klare Abhängigkeit vom Sulfierungsgrad noch nicht erkennen. Von den substantiven Farbstoffen diffundiert am raschesten das im Ultramikroskop optisch leere Erika B, das auch von *R. Auerbach* unter 15 substantiven Farbstoffen als am schnellsten diffundierend gefunden wurde; es ist einer der wenigen substantiven Mono-Azofarbstoffe.

Im Zusammenhang mit der Teilchengrösse ist nun das interessante Verhalten gewisser violettblauer Halbwollfarbstoffe zu beachten, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie auch in neutralem Bade auf Baumwolle mehr blau und auf Wolle mehr korinthrot aufziehen. Beispiele hierfür sind:

Diaminblau 3 R (Äthoxybenzidin → 2 Mol. 1-Naphtol-4-Sulfosäure)
Benzoazurin G (Dianisidin → 2 Mol. 1-Naphtol-4-Sulfosäure)
Azoblau (Tolidin → 2 Mol. 1-Naphtol-4-Sulfosäure)
Benzoblau 4 R (Benzidin → 1 Mol. β-Naphtolsulfosäure B, 1 Mol. Amino-naphtolsulfosäure S)

Diaminschwarz R 0 (Benzidin → 2 Mol. 2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure)
Direktgrau R. (Benzidin → 2 Mol. Dioxy-naphtoësulfosäure).

Ihr eigentümliches Verhalten wurde zuerst von *Ed. Justin-Muller*[1]) durch Annahme der Existenz verschiedenfarbiger Hydrate zu erklären versucht. Er spricht von einem wasserreicheren Hydrat, das blaue Farbe zeigt und von einem wasserärmeren roten Hydrat. Nach genanntem Autor soll die Farbe der Lösung gegenüber der Färbung mehr rötlich sein, was auf die uns unwahrscheinlich vorkommende Existenz der wasserärmern Form in Lösung hinweisen würde. Nach eigenen Beobachtungen ist dies jedoch nicht überall der Fall. *R. Haller*[2]) anderseits erklärt die Verschiedenheit der Färbungen aus der Anwesenheit verschieden disperser Teilchen. Diese Befunde veranlassten uns, mit mehreren Farbstoffen dieser Art eine Reihe von Versuchen anzustellen. Es wurden drei Serien von Färbeversuchen ausgeführt, eine mit Baumwolle ohne jeglichen Zusatz, eine zweite ebenfalls mit Baumwolle aber mit Zusatz von etwa 30 cm^3 Alkohol und eine dritte mit Wolle ohne Zusatz.

Die Nuancen der Lösungen (Flotten), der Färbungen und der gebrauchten Flotten oder Mutterlaugen wurden dann miteinander verglichen und mit Hilfe einer Farbenskala, welche eine Reihe von Violetttönen enthielt, klassifiziert. Für Blau wurde eine 0,05-proz. Lösung von Wasserblau (Geigy), für Rot eine 0,1-proz. Lösung von Naphtolrot 0 (Höchst) verwendet. Durch Mischen von 10, 9, 8 . . . usw. bis 0 cm^3 Blaulösung mit 0, 1, 2 . . . usw. bis 10 cm^3 Rotlösung wurden 11 Standardlösungen erhalten, welche die verschiedenen Violettnuancen zwischen Blau und Rot repräsentierten. Durch Mischen der Lösungen untereinander wurden Halbteile dieser Skala hergestellt, zwischen denen man noch Viertelteile schätzen konnte. Alle Blau-Violett-Rot-Töne wurden in Nummern dieser Skala ausgedrückt, wobei also die grössern Nummern einem rötern und die kleinern einem blauern Violett entsprechen. Die Lösungen der Farbstoffe und die Färbeflotten mussten zum Vergleich mit der Skala entsprechend verdünnt werden. Beim Verdünnen fand eine merkliche Änderung des Farbtones nicht statt. Der Vergleich wurde in Reagensgläsern in der Durchsicht gegen Tageslicht ausgeführt. Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Ergebnisse: Betrachten wir die Farbveränderungen, wie sie durch die Zahlen der Tabelle dargestellt sind, so lassen sich zunächst einige allgemeine Tatsachen feststellen.

Temperaturerhöhung verschiebt in der Regel die Nüance der Farbstofflösung etwas nach Rot. Dies kann als Vergrösserung der Dispersität gedeutet werden in dem Sinn, dass sich das System in der Hitze dem Zustand der echten Lösung nähert. Wir haben hier in

[1]) Revue gén. mat. col. **11**, 262 (1903).
[2]) Koll. Z. **29**, 95 (1921); **30**, 249 (1922).

Farbstoffe	Ursprüngliche Lösung		Reversibel	Baumwolle		Baumwolle mit Alkohol		Wolle		Alkohol	Essigsäure	Alkali (Na OH)
	kalt	heiss		Strang	M L [1])	Strang	M L [1])	Strang	M L [1])			
Diaminblau 3 R	6 ¼	5 ¼	sofort	3 ½	6	3	6 ¾	6	5	röter	Kein Einfluss	röter
Benzoazurin G	3	5 ¼	sofort	1 ½	3 ½	3 ½	6	3	2 ¾	röter	Kein Einfluss	röter
Azoblau	3 ¼	6	sofort, aber nur bis 4 ½	3 ½	3	3—4	6 ¼	5—6	5 ¼	röter	Kein Einfluss	Kein Einfluss
Benzoblau 4 R	6 ¼	7 ¼	sofort	3-3 ¼	6	2 ¾-3	6 ¾	5	6 ¾	kaum verändert	blauer in einigen Sek.	blauer in einigen Sek.
Diaminschwarz R 0	3 ½	8	sehr langsam	grau violett	2 ¾	3	3	schwach grau violett etwas röter als M L	3 ¾	röter	reiner blau unter Klärung	trüber, farbschwächer
Direkt grau R	7 ¼	8 ½	sofort	2 ½	4 ¾	2 ½	7 ¼	schmutzig violett	8	röter	stark blauer	etwas röter

Lösung ein Analogon der Bügelunechtheit. Eine etwas abweichende Stellung nimmt das Diaminblau 3 R ein, welches durch Erwärmen etwas blauer wird, mit einem Maximum bei 60°; durch stärkeres Erwärmen geht die Blaufärbung wieder etwas zurück. Erklären liesse sich diese Tatsache durch Annahme einer teilweisen Koagulation bei 60°, während über 60° wieder teilweise Annäherung an die echte Lösung stattfindet. Doch scheint die in unserm Besitz befindliche Probe von Diaminblau 3 R nicht ganz einheitlich zu sein, da sie beim Aufblasen auf feuchtes Filtrierpapier neben vorwiegend violetten auch einige rein rote Farbflecke ergab, die auch beim Trocknen ihre besondere Farbe behielten. Wir führen es aber an, da es in den Arbeiten anderer Autoren erwähnt wird[2]). Die durch Erwärmen eintretende Farbänderung war im allgemeinen beim Erkalten rasch und völlig reversibel. Beim Diaminschwarz R 0 trat die Änderung zur ursprünglichen Farbe der Lösung nur sehr langsam ein, beim Azoblau konnte rasche, aber nur teilweise Reversibilität beobachtet werden, doch muss letzterer Farbstoff gesondert betrachtet werden, da die Lösung einen blauen Bodensatz zeigte.

Ein Vergleich der Baumwoll- mit der Wollfärbung bestätigte, dass die Wolle durchwegs röter angefärbt wird als die Baumwolle.

Von besonderm Interesse erschien nun ein Vergleich der Färbungen mit der Farbe der gebrauchten Flotten (Mutterlaugen = ML.). Wenn beim Färben von Baumwolle eine Auswahl der blauen Teilchen erfolgt,

[1]) ML = Mutterlauge (gebrauchte Flotte).

[2]) Auch das technische Direktgrau R scheint nach der Blasprobe nicht ganz einheitlich zu sein.

so muss die verbleibende Flotte röter erscheinen. Ebenso müsste nach einer Wollfärbung die verbleibende Flotte blauer erscheinen. In der Tat wurde festgestellt, dass die Baumwoll-mutterlaugen durchwegs röter waren als die Baumwoll-färbungen, mit Ausnahme von Azoblau, über welches weiter unten noch gesprochen wird. Diese Beobachtung gilt für den Vergleich der Baumwoll-mutterlauge *mit der Baumwoll-färbung.* Ein gleiches sollte logischerweise auch für den Vergleich der Baumwoll-mutterlauge mit der *ursprünglichen Lösung* gelten. *Dies ist aber nicht der Fall.* Der Unterschied war in der Regel sehr gering, doch war die Baumwoll-mutterlauge eher etwas blauer als die ursprüngliche Lösung; einzig beim Benzoazurin könnte schwache Neigung gegen Rot angenommen werden. Beim Direktgrau R war die Änderung der Farbe gegen blau ausserordentlich gross.

Vergleicht man die „Woll-mutterlauge" mit der Woll-färbung, so sollte erstere blauer sein, falls die Wolle die rötern Teilchen aufnimmt. Das ist der Fall beim Diaminblau 3 R, beim Benzoazurin G und beim Diaminschwarz R 0; beim Azoblau ist es zweifelhaft. Beim Benzoblau 4 R ist das Umgekehrte der Fall, Direktgrau R konnte nicht verglichen werden. — Vergleicht man nun die Woll-mutterlauge mit der ursprünglichen Lösung, so sollte die Mutterlauge blauer sein. Das ist in 2 von 6 Fällen zu beobachten, beim Diaminblau 3 R und beim Benzoazurin G. In den übrigen Fällen konstatiert man das Umgekehrte.

Es wurden, wie aus der Tabelle hervorgeht, auch Baumwollfärbungen mit Zusatz von Alkohol ausgeführt. Da die Flotte hierbei röter erscheint, so wurde das Verhalten von Alkohol an sich gegenüber der ursprünglichen Farbstofflösung untersucht. Durch Alkoholzusatz wird die verdünnte Farbstofflösung durchwegs röter. *Krafft*[1]) hat gezeigt, dass zahlreiche Farbstoffe in Alkohol zur Bildung von echten, d. h. hochdispersen Lösungen neigen, während sie in Wasser Molekularaggregate d. h. kolloide Lösungen bilden. Der Alkoholzusatz scheint also hier wie dort dispergierend zu wirken. Nur Benzoblau 4 R wurde kaum verändert.

Endlich wurde noch der Einfluss eines Zusatzes von Essigsäure und verd. Alkali zu den Farbstofflösungen untersucht. Sofern überhaupt ein Einfluss vorhanden war, verschob Alkali die Farbe mehr gegen rot und Säure mehr gegen blau. Nur beim Benzoblau 4 R erhöhten beide Zusätze nach wenigen Sekunden die Blaufärbung.

Eine interessante Stellung unter diesen Farbstoffen nimmt das Azoblau ein. Die kalte Lösung, welche viel blauer (nach unserer empirischen Bezifferung 3¼) ist als die heisse (6), ist trüb und lässt sich schon durch ein gewöhnliches Filter in zwei Anteile zerlegen. Das Filtrat ist röter (7), der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand ist blau, beim Eintrocknen metallglänzend. Mit destilliertem Wasser ausgekocht gibt er eine violette Lösung mit blauem Schaum, indem sich die gröber dispersern Anteile bekanntlich in der Oberfläche anreichern. Bei fortgesetztem Auskochen mit destilliertem Wasser

[1]) *Krafft,* B. **32,** 1608 (1899).

entstehen immer blaustichigere Filtrate und es bleibt ein blauer Niederschlag zurück. Es scheint, dass die gröbsten Anteile des Azoblau die zum Färben erforderliche Teilchengrösse überschreiten, gilt doch das Azoblau als einer der gröbstdispersen substantiven Farbstoffe. Das Ausfärben einer Reihe von Baumwollsträngen (hintereinander) in derselben Flotte ergab wieder einen abfiltrierbaren grobdispersen dunklen Niederschlag, der in einer rosafarbenen Lösung zurückgeblieben war. Letzte färbte nach dem Filtrieren Wolle stumpf rosa an.

Angesichts genannter Beobachtungen kann man sich zur Erklärung, an Stelle der erwähnten Anschauungen von *Ed. Justin-Muller*, eher denjenigen von *R. Haller*[1]) anschliessen, welcher die Existenz verschieden grosser Teilchen in diesen Lösungen bewiesen hat. Die groben, blauen Teilchen haben mehr Baumwollaffinität, während die korinthroten, feinern mehr Affinität zur Wolle haben. Diese Anschauungen vermögen manche Tatsachen verständlich zu machen, sind aber nicht restlos ausreichend, so dass zur vollständigen Klärung der Fragen noch weiteres experimentelles Material herbeigeschafft werden muss.

Es ist denkbar, dass die Natur des Adsorbens (Baumwolle, Wolle) oder die Art seiner Oberfläche einen Einfluss auf die Dispersität des Farbstoffs ausüben, ähnlich wie *V. Kohlschütter* und *N. Neuenschwander*[2]) dies an rein anorganischen Beispielen festgestellt haben.

---

[1]) Koll. Z. **29**, 95 (1921); **30**, 249 (1922).

[2]) Z. El. Ch. **29**, 246 (1923). Herr Prof. *Kohlschütter* machte uns freundlichst auf die Möglichkeit dieser Analogie aufmerksam.

Curriculum vitae.

Ich, *Albert Fischli*, wurde am 30. Januar 1897 als Sohn des Kaufmanns Adolf Fischli und seiner Gattin Louise geb. Koch in Diessenhofen (Kt. Thurgau) geboren. Ich besuchte zunächst die dortige Primarschule und trat, nach Übersiedelung meiner Eltern nach Basel im Jahre 1909, in die Untere Realschule ein. — Nach Absolvierung der Obern Realschule bezog ich im Jahre 1916 die Universität Basel.

Anfangs Winter-Semester 1919/20 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische und Anfangs Winter-Semester 1920/21 das organische Vorexamen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli im Januar 1920 in Angriff genommen und Mitte Winter-Semester 1923/24 zum Abschluss gebracht.

Meine Studien wurden oftmals durch längern Militärdienst unterbrochen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der H. H. Professoren und Privatdozenten: A. L. Bernoulli, E. St. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, K. Spiro, H. Veillon, H. Zickendraht, F. Zschokke.

Meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Ruggli möchte ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die vielen und mannigfachen Ratschläge, die er mir während der Ausführung meiner Arbeit gegeben, danken.